

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de Nancy

POUR OBTENIR LE GRADE DE

Docteur ès-Sciences physiques

PAR

Yves FAGNONI

Ingénieur E. N. S. I. C.

Licencié ès-Sciences physiques

**1^{re} THÈSE : Contribution à la connaissance de
quelques dérivés cyclohexaniques.**

**2^e THÈSE : Conductivité électrique des électrolytes
en solutions non aqueuses.**

Soutenues le 25-9- 1959 devant la Commission d'Examen

Président M. R. CORNUBERT.

Examineurs } MM. GIBERT.
MALAPRADE.

NANCY

IMPRIMERIE GRANDVILLE

10, Rue de Malzéville

1959



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE

**CONTRIBUTION
A LA CONNAISSANCE DE QUELQUES DÉRIVÉS
CYCLOHEXANIQUES**

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de Nancy

POUR OBTENIR LE GRADE DE

Docteur ès-Sciences physiques

PAR

Yves FAGNONI

Ingénieur E. N. S. I. G.

Licencié ès-Sciences physiques

**1^{re} THÈSE : Contribution à la connaissance de
quelques dérivés cyclohexaniques.**

**2^e THÈSE : Conductivité électrique des électrolytes
en solutions non aqueuses.**

Soutenues le *1959 devant la Commission d'Examen*

Président M. R. CORNUBERT.

Examineurs { MM. GIBERT.
MALAPRADE.

NANCY

IMPRIMERIE GRANDVILLE

10, Rue de Malzéville

1959



UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. URION.

Assesseur : M. ECHEVIN.

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT, DELSARTE.

Professeurs honoraires : MM. DARMOIS, GUTTON, CROZE, RAYBAUD, FALLOT, LAFFITTE, LERAY, DONZELOT, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, SCHWARTZ, DIEUDONNÉ, DE MALLEMANN, LONGCHAMON, LETORT, OLMER, DODÉ, GAUTHIER.

Maîtres de Conférences honoraires : MM. RAUX, LIENHART.

PROFESSEURS :

MM. CORNUBERT	Chimie organique.
CHEVALLIER	Physique.
URION	Chimie biologique.
DELSARTE	Analyse supérieure.
REMY	Zoologie.
ROUBAULT	Géologie.
GUÉRIN	Chimie industrielle.
VEILLET	Biologie animale.
ECHEVIN	Botanique.
WAHL	Chimie org. industr.
BARRIOL	Chimie théorique.
BIZETTE	Physique.
GUILLIEN	Electronique.
GIBERT	Chimie physique et électrochimie.
HERVÉ	Calcul diff. et intégral.
LEGRAS	Mécanique rationnelle.
DAVID	Chimie biologique.
BOLFA	Minéralogie.
NICLAUSE	Chimie.
FAIVRE	Physique appliquée.
AUBRY	Chimie minérale.
COMOLET	Mécanique physique.
DUVAL	Génie chimique.
COPPENS	Radiogéologie.
LIONS	M. M. P.

MAITRES DE CONFERENCES :

MM. WERNER	Botanique.
FRÜHLING	Radiotechnique.
GAYET	Physiologie.
MANGENOT	Phytopathologie.
GARNIER	Agronomie.
BRUHAT	Mathématiques générales.
SADRAN	Géochimie.
CHAPON	Chimie biologique.
HADNI	Physique.
M ^{me} ROIZEN	Physique.
SUHNER	Physique.
MM. HILLY	Géologie de la Lorraine.
MALAPRADE	Chimie.
RÉGNIER	Physico-Chimie.
LE GOFF	Génie chimique.
KERN	Minéralogie.
WEPPE	Minéralogie appliquée.
LERMUSIAUX	Physique de l'état métallique.
BERNARD	Géologie.
ARAGNOL	Mathématiques (propédeutique).
BONVALET	Mécanique appliquée.
BASTICK	Chimie.
RENARD	Physique théorique et nucléaire.
CONDÉ	Zoologie.

Secrétaire : M. LAPOINTE.

A MES PARENTS

*Témoignage de profonde affection
et de reconnaissance.*

A MON MAITRE

MONSIEUR R. CORNUBERT

Professeur à la Faculté des Sciences
Correspondant de l'Institut

Hommage respectueux.

AVANT-PROPOS

Avant d'aborder l'exposé du travail qui nous a été proposé par M. le Professeur CORNUBERT, nous tenons à exprimer à notre Maître notre profonde reconnaissance pour les conseils si précieux qu'il nous a donnés, et l'intérêt qu'il nous a constamment témoigné.

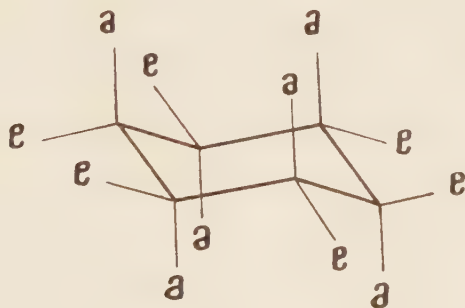
Nous remercions M. le Professeur WAHL, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, des facilités accordées par l'Ecole pendant notre thèse, ainsi que MM. les Professeurs GIBERT et MALAPRADE qui ont bien voulu accepter de faire partie de notre jury.

Nous remercions également M. le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique dont l'appui matériel a permis de poursuivre ces recherches.

Nous disons enfin notre reconnaissance à Mlle CLAUDON, à notre camarade Hubert TUFFERY, et à tous nos camarades, pour tous les services qu'ils nous ont rendus, et l'ambiance sympathique qu'ils ont su créer au laboratoire.

INTRODUCTION

Les recherches effectuées par voie physique pendant les vingt-cinq dernières années sur le cyclohexane, ont amené leurs auteurs à donner à ce corps deux structures gauches en équilibre, l'une en chaise, l'autre en bateau. A température peu élevée la forme en chaise existe pratiquement seule, aussi bien en phase vapeur qu'en phase liquide, et les liaisons C-H peuvent se diviser en deux groupes : les liaisons axiales, et les liaisons équatoriales. Par version du cycle en chaise, les valences axiales deviennent équatoriales et vice-versa, ce qui n'entraîne aucun changement dans le cas où elles portent toutes un atome d'hydrogène ; mais pour un cyclohexane plus ou moins substitué, au contraire, la version du cycle conduit à envisager deux formes inversées, dont la plus stable est en général celle qui comporte le plus de substituants équatoriaux (1) (2).



A partir de 1948, M. CORNUBERT a tenté de retrouver par voie chimique, ces résultats acquis par la physique, en s'intéressant aux polybromocyclohexanes, aux diméthylcyclohexanones, enfin aux alcoylcyclohexanols à travers leurs phtalates acides. A ce point

de vue, une comparaison des diméthyl-2-6-cyclohexanols a été tout d'abord réalisée (3), étude qui a été étendue aux dibenzyl-2-6 puis dipropyl-2-6-cyclohexanols (4), enfin à divers monométhyl- et diméthylcyclohexanols (5).

En ce qui concerne ces dérivés monométhylés (5), il a été noté que les phtalates acides des méthyl-3e- et méthyl-4e-cyclohexanols-1e ont la même constante de vitesse de saponification dans des conditions bien déterminées, et qu'il en est de même entre eux pour les isomères axiaux correspondants dans les mêmes conditions. Il fut alors conclu, « hypothèse la plus simple » (6), que le groupe méthyle en 3 ou 4 n'avait aucune influence sur le groupe ester phtalique en 1, et que la différence entre les vitesses de réaction des phtalates acides des méthyl-3e et méthyl-4e-cyclohexanols-1e d'une part, 1a d'autre part, était due à l'influence des atomes d'hydrogène axiaux H2a et H6a pour les isomères 1e, et H3a et H5a pour les isomères 1a, cette influence étant plus grande dans le cas des isomères 1a, les moins réactifs.

Or, des dérivés diméthylés en 3, 4 ou 5, simultanément examinés, révélaient un abaissement net de la constante de saponification, par rapport à celle des homologues inférieurs monométhylés : ce résultat ne s'harmonisant pas avec la précédente interprétation, nous avons repris l'étude de la saponification des phtalates acides dans la première partie de notre thèse.

Le méthyl-4e-cyclohexanol-1e nécessité par cette étude, ayant été préparé par épimérisation à froid du dérivé sodé du méthyl-4e-cyclohexanol-1a sous l'influence de l'oxygène, méthode qui se révéla d'ailleurs d'un emploi très commode, nous avons ensuite consacré une deuxième partie de notre travail à la mise au point et à l'étude systématique de cette dernière réaction.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DES VITESSES DE SAPONIFICATION DES PHTALATES ACIDES DE QUELQUES ALCOYLCYCLOHEXANOLS EN RAPPORT AVEC LEUR STRUCTURE

Les vitesses de saponification sodique des phtalates acides de multiples alcoylcyclohexanols ont déjà été mesurées, mais la diversité des conditions expérimentales de leur détermination ne nous autorise pas toujours à les comparer entre elles. Par exemple, le seul changement de la concentration initiale, sans modification de l'équimolécularité des réactifs, décale considérablement la valeur de la constante de vitesse, comme le montrent trois expériences réalisées à 70° sur le phtalate acide du méthyl-4e-cyclohexanol-1e, en milieu hydroalcoolique à 20 % d'éthanol en volume, à trois concentrations initiales en phtalate (*) différentes :

Concentration initiale en phtalate	0,5M/50	M/50	4M/50
K	7,85	8,65	10,85

Une étude d'ensemble n'est donc possible qu'au moyen de mesures effectuées dans des conditions rigoureusement identiques, et de préférence par le même opérateur.

(*) Dans toutes les expériences effectuées au cours de cette première partie, il y a équimolécularité au départ, entre le phtalate de cyclohexyle et de sodium d'une part, et la soude d'autre part.

Toutes nos cinétiques ont été faites à 70°, en milieu hydro-alcoolique à 20 % d'éthanol en volume, à la concentration initiale M/50 en phtalate, d'après le mode opératoire décrit par F. LAI-NÉ (7), modifiant légèrement celui de D. CAPON (8).

Le manque de reproductibilité de nos premiers résultats, a attiré notre attention sur la nécessité d'utiliser une solution de soude soigneusement décarbonatée :

a) afin de réaliser rigoureusement l'équimolécularité initiale entre la soude et le phtalate ;

b) pour rendre les dosages de soude par $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/20$ en présence de phénolphtaléine, aussi précis que possible. Avec cette précaution, la reproductibilité de nos mesures a été ramenée à 3 % pour le phtalate acide de cyclohexyle, à 2 % pour celui du méthyl-4e-cyclohexanol-1e.

Notre premier objectif a été de reprendre l'étude des mono-méthylcyclohexanols de façon à vérifier ce qui semblait se dégager des expériences de D. CAPON : les phtalates acides des méthyl-3e-cyclohexanols-1, réagissent à peine moins vite que ceux des méthyl-4e-cyclohexanols-1, à identité de structure gauche. Nous avons retrouvé ce résultat, et M. IVANOWSKI qui a effectué ces mêmes mesures a abouti à une conclusion identique (nos nombres, égaux aux siens aux erreurs d'expérience près, nous ont permis d'ajuster nos recherches respectives sur la saponification des phtalates acides). On ne peut donc plus conclure par « l'hypothèse la plus simple », mais penser qu'un seul groupe méthyle en 3 exerce une influence sur la vitesse de saponification, de même qu'un groupe méthyle en 4, et que ces influences sont légèrement différentes. Nos résultats ont été ici les suivants :

Alcoylcyclohexanols	K	
	Isomère 1e	Isomère 1a
Méthyl-3e-ol-1	8,40	3,30
Méthyl-4e-ol-1	8,65	3,50

Cette nouvelle conclusion faisait disparaître l'accord entre le jugement initial sur les méthylcyclohexanols substitués en 3 et 4,

et celui porté par WINSTEIN et HOLNESS (9) dans un cas semblable, le groupe méthyle étant remplacé chez eux par le groupe t.butyle. Etudiant aussi la saponification des phtalates acides, mais dans l'eau, à 50°, ces auteurs américains trouvent que les constantes de vitesse des t.butyl-4e- et t.butyl-3e-cyclohexanols-1e d'une part, -1a d'autre part, sont identiques (effectuées également à 75°, leurs expériences ne les conduisent cependant pas à des nombres superposables). Aussi, nous sommes-nous intéressé aux isopropyl-3e et isopropyl-4e-cyclohexanols qui ont fait connaître les données suivantes :

Alcoylcyclohexanol	K		
	Ethanol 20 %, t = 70°		Ethanol 4 % t = 50°
	Isomère -1e	Isomère -1a	Isomère -1e
Isopropyl-3e-ol-1 ..	6,55	2,25	3,44
Isopropyl-4e-ol-1 ..	7,60	2,36	3,92

Les conditions de travail des deux premières colonnes sont nos conditions opératoires habituelles (éthanol 20 %, 70°), et celles de la dernière (éthanol 4 %, 50°) ont été adoptées de façon à se rapprocher au maximum des conditions de WINSTEIN et HOLNESS, sans opérer toutefois dans l'eau pure, car cela présente un inconvénient. On constate ici qu'il n'y a plus superposition des constantes de saponification des phtalates acides des isopropyl-3e et isopropyl-4e-cyclohexanols, et que partout les dérivés alcoylés en 3 réagissent un peu plus lentement que ceux en 4. Cette différence de réactivité, tout comme celle notée à propos des méthyl-3 et méthyl-4-cyclohexanols-1 paraissait en contradiction avec l'opinion initiale d'après laquelle les substitutions en 3 ou en 4 ne se font pas sentir dans la saponification du groupe ester en 1.

Nous avons par suite réexaminé la comparaison des divers alcoyl-4-cyclohexanols-1 : méthyl-4, isopropyl-4, t.butyl-4 (VAVON et ses collaborateurs avaient déjà étudié le cas des deux derniers, mais dans des conditions expérimentales différentes des nôtres). A 70°, en milieu hydroéthanolique à 20 %, nous avons obtenu les valeurs suivantes des constantes de saponification :

Alcoylcyclohexanol	K		Rapport K_e/K_a
	Isomère -1e	Isomère -1a	
Méthyl-4e-ol-1	8,65	3,50	2,47
Isopropyl-4e-ol-1	7,60	2,36	3,22
T.butyl-4e-ol-1	7,40	1,30	5,70

WINSTEIN et HOLNESS pensent que les isomères diéquatorial et équatorial-axial d'un alcoylcyclohexanol ou de ses dérivés, ne sont pas des formes gauches pures, mais doivent être considérés comme étant en équilibre avec leurs formes inverses, respectivement di-axiale et axiale-équatoriale (comme le schématise la Fig. I), sauf si R est le radical t.butyle qui, pour ces auteurs, ne peut occuper

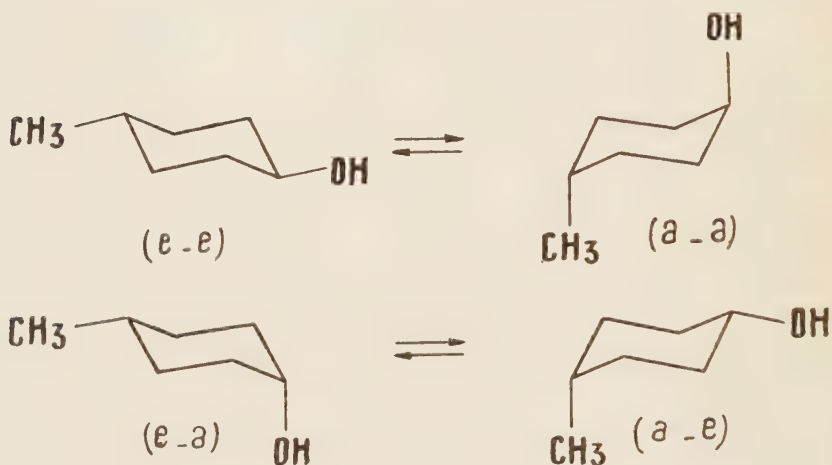


Figure I

que la position équatoriale. Les phtalates acides des t.butyl-3 et t.butyl-4-cyclohexanols seraient donc des formes homogènes, et la connaissance de leurs constantes de saponification K_e et K_a serait une indication sur les comportements respectifs d'un groupe ester purement équatorial et d'un groupe ester purement axial, indication d'autant plus précieuse selon eux, que le groupe t.butyle étant loin de la zone de réaction est supposé n'introduire « qu'un effet

polaire faible ou négligeable » (ce que semble confirmer la coïncidence des constantes de vitesse des t.butyl-3e- et t.butyl-4e-cyclohexanols-1e d'une part, -1a d'autre part). En tout cas, WINSTEIN et HOLNESS admettent que la plupart des influences apportées par le groupe t.butyle disparaissent dans le rapport K_e/K_a , qui « tend à être uniquement une mesure de la différence intrinsèque entre les positions équatoriale et axiale du groupe réactif sur le cycle ». Selon eux, pour les autres alcoylcyclohexanols (en supposant toujours que le groupe alcoyle n'influe pas sur la vitesse de saponification), la présence des formes inverses doit se traduire par une diminution de K_e , une augmentation de K_a , donc une diminution de leur rapport, et ceci d'autant plus que les formes inverses diaxiale et axiale-équatoriale sont plus abondantes. Nous avons noté dans la dernière colonne tableau ci-dessus, les valeurs de K_e/K_a trouvées pour les différents alcoyl-4-cyclohexanols. Elles semblent indiquer que les dérivés isopropylés et méthylés sont loin d'être des formes gauches pures, si l'on s'en tient aux idées de WINSTEIN et HOLNESS. Mais alors le fait que les phtalates acides des isopropyl-4e et méthyl-4e-cyclohexanols-1e se saponifient plus vite que l'isomère tertibutylé correspondant, malgré la possibilité pour eux d'être en équilibre avec des formes diaxiales (à groupe ester axial, se saponifiant lentement), est la preuve de l'influence du groupe alcoyle en 4 sur la vitesse de saponification. On peut voir sur nos chiffres que cette influence est notable, et on ne peut affirmer *a priori*, qu'elle disparaît totalement dans le rapport K_e/K_a .

De la même façon, l'accumulation de plusieurs groupes méthyle en 3, 4, ou 5, se manifeste par l'abaissement de la constante de vitesse des phtalates acides des alcoyl-cyclohexanols correspondants, par rapport à celle relative au cyclohexanol.

Phtalate acide du	K
Cyclohexanol	7,55 (*)
Diméthyl-4e-4a-cyclohexanol	6,65 (*)
Tétraméthyl-3e-3a-5e-5a-cyclohexanol	5,34

(la saponification du phtalate acide du tétraméthyl-2e-2a-6e-6a-cyclohexanol est tellement lente qu'il est impossible de la chiffrer.)

(*) Alors qu'ELIEL et LUKACH (10) trouvent l'identité des constantes d'estérification de ces alcools par l'anhydride acétique, dans la pyridine à 25°.

Nous avons enfin comparé les phtalates acides des méthyl-2e et diméthyl-2e-5e-cyclohexanols-1e dont les constantes de saponification ont été trouvées égales à 2,40 et 2,03. Si chacun de ces phtalates se trouve sous deux formes inverses en équilibre (Fig. II), la forme triaxiale du second est probablement moins abondante que la forme diaxiale du premier (du fait de l'accroissement de l'énergie de compression, dû au groupe méthyle en 5a) et la différence notée entre les constantes ci-dessus traduit l'influence du groupe

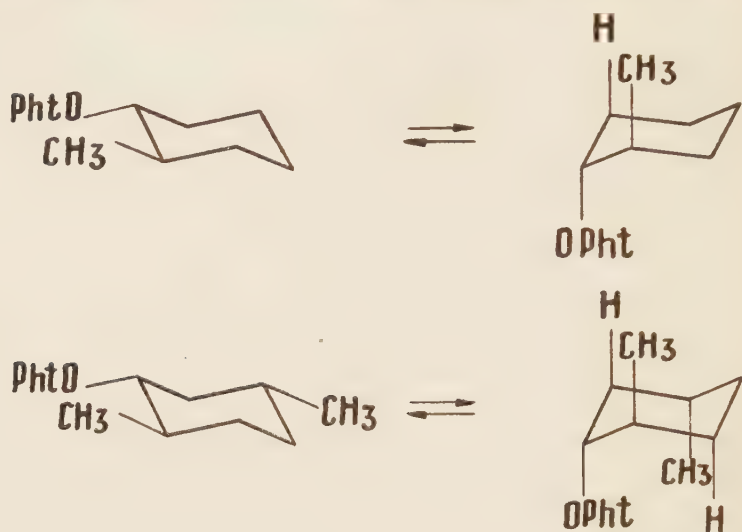


Figure II

méthyle en 5e sur la vitesse de saponification. On aboutit à la même conclusion en comparant les valeurs 7,98 et 7,12 trouvées par D. CAPON pour les phtalates acides des méthyl-3e et diméthyl-3e-5e-cyclohexanols-1e.

L'étude qui précède nous conduit à admettre que la vitesse de saponification du phtalate acide d'un alcoylcyclohexanol donné, dépend entre autres, de la position d'équilibre entre les deux formes inverses de ce phtalate, ainsi que de la nature et de la position du ou des groupes alcoyles. Ne connaissant pas la part relative de chacun de ces effets sur K, nous ne pouvons pas tirer de conclusions précises de structure par simple examen des constantes de vitesses. D'ailleurs ces dernières nous renseignent sur la vitesse

globale de la saponification, sans nous en révéler le mécanisme intime, et peuvent par suite dépendre de plusieurs autres phénomènes vis-à-vis desquels chaque phtalate acide pourrait se comporter différemment suivant sa structure propre. Aussi est-il nécessaire de voir jusqu'à quel point les constantes de saponification mesurées dans des conditions bien déterminées, sont représentatives de la structure des phtalates acides, et si en particulier les différences que l'on note entre elles, restent indépendantes de ces conditions.

La saponification des phtalates acides en milieu hydroéthanolique est un phénomène particulièrement compliqué, comme il ressort du travail poursuivi parallèlement au nôtre par G. IVANOWSKI. La constante K est sensible non seulement à l'effet de température, mais encore à la teneur du milieu en éthanol (avec affirmation d'un minimum de vitesse pour une teneur variable avec la température), à la présence d'ions étrangers, et comme nous l'avons montré au début de cet exposé, au changement de concentration initiale.

Nous avons de notre côté, songé à dégager le rôle éventuel joué par la nature d'une part, la concentration d'autre part, de l'alcool employé. Nous avons réalisé dans ce but la saponification du phtalate acide de cyclohexyle, à 70° dans divers milieux, où le méthanol et le propanol-2, à des pourcentages en volume allant de 4 % à 80 %, remplaçaient l'éthanol. On observe une décroissance régulière de K pour des richesses croissantes en méthanol, et, avec le propanol-2, un minimum à 40 %, déjà observé avec l'éthanol (mais à la concentration de 50 %). La théorie des collisions, appliquée à l'étude cinétique des réactions, introduit la constante diélectrique D du milieu, comme un facteur dont dépend la vitesse, et nous avons alors essayé de vérifier ici cette dépendance. Le tableau ci-dessous groupe les valeurs de K dans les différents milieux, et les valeurs correspondantes de D (ces dernières proviennent des travaux d'AKERLÖF) (11) :

Alcool % en volume ..		4	20	40	50	60	68	80
Méthanol	K	12,5	8,12	3,85		1,85		1
	D	62,2	57,2	49,4		41,2		32,2
Ethanol	K	12,9*	7,55		3,95*			8,25
	D	61,6	55,4		41,5			26,4
Propanol-2	K	12,4	6,76	3,97	4,10	5,59	8,15	26,2
	D	61,2	53,5	42,7	36,9	30,9	26	19,5

(*) Valeurs mesurées par G. IVANOWSKI.

Ces résultats nous ont permis de tracer les courbes $K = f(D)$ pour chaque alcool, et de constater que celles relatives à l'éthanol et au propanol-2 sont exactement confondues dans le domaine 4 % - 80 %. Les constantes de saponification de tous nos phtalates acides, mesurées dans l'éthanol à 20 %, n'étaient donc pas faussées par un phénomène parasite dû à la nature de ce dernier, puisqu'un milieu à base de propanol-2 nous aurait donné les mêmes nombres, à identité de constante diélectrique.

Nous nous sommes alors demandé si les variations de K en fonction de D étaient identiques pour chaque phtalate acide, et si, en particulier, les valeurs relatives des constantes de vitesse, sur lesquelles est basée la comparaison des structures, se conserveraient d'un milieu à un autre. Nous avons donc étudié parallèlement la saponification à 70° des phtalates acides des méthyl-4e- et méthyl-3e-cyclohexanols-1e dans des solutions hydroalcooliques variées :

Alcool % en volume		4	20	40	50	70	80
Méthanol	Méthyl-3e-ol-1e . . .	14,6		4,08		1,69	
	Méthyl-4e-ol-1e . . .	15,15		4,34		1,64	
Ethanol	Méthyl-3e-ol-1e . . .		8,40				
	Méthyl-4e-ol-1e . . .		8,65				
Propanol-2	Méthyl-3e-ol-1e . . .	14,15			3,90		29,5
	Méthyl-4e-ol-1e . . .	14,6			4,34		30

Ainsi le dérivé alcoylé en 4 se saponifie un peu plus vite que celui alcoylé en 3, mais les vitesses restent voisines et dans un rapport compris entre 1,02 et 1,06 dans la plupart des cas. G. IVANOWSKI a étudié la saponification à 70° d'un certain nombre de phtalates acides dans divers milieux hydroéthanoliques : ses mesures mettent en évidence des variations plus sensibles des rapports des différentes constantes de vitesse d'un milieu à un autre, sans pour cela que l'ordre relatif de ces constantes soit changé.

Le système des constantes de saponification, mesurées dans des conditions bien déterminées, n'est donc pas rigoureusement indépendant de ces conditions. Les seuls rapports des constantes entre elles, sans autres considérations, ne sauraient donc suffire à

rendre exactement compte des différences de structure existant entre les différents phtalates acides. L'ordre relatif dans lequel elles s'inscrivent, semble cependant se conserver, et permet de tirer quelques règles générales reliant structure et vitesse de saponification. Malheureusement, quand plusieurs influences simultanées se manifestent dans la molécule de phtalate acide, K n'est que l'expression de leur résultante, et sa connaissance ne nous permet pas d'en dissocier les effets.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE L'ÉPIMÉRISATION A FROID DES ALCOYL-CYCLOHEXANOLATES DE SODIUM SOUS L'INFLUENCE DE L'OXYGÈNE

L'épimérisation à chaud des alcools sous l'influence du sodium est une réaction depuis longtemps classique en chimie cyclohexanique ; de nombreux auteurs l'ont utilisée pour préparer les alcoyl-cyclohexanols à hydroxyle équatorial, à partir des alcools correspondants à hydroxyle axial, en ayant recours à un chauffage plus ou moins prolongé, à 150° - 250°.

Cependant, l'emploi d'une température élevée est parfois inutile, et MM. CORNUBERT et HARTMANN (12) ont observé à froid l'épimérisation du diméthyl-3e-5e-cyclohexanol-1a, sous l'influence du sodium ; de plus M. CORNUBERT et Mlle CLAUDON (13) ont fait la même constatation avec le méthyl-4e-cyclohexanol-1a.

W. KONDRACHOFF (14), dans un travail consacré à l'étude de ces épimérisations à froid, fut amené, par suite de la médiocre reproductibilité des résultats obtenus, à étudier séparément l'action des différents facteurs pouvant influencer le phénomène. C'est ainsi qu'il nota le rôle capital du sodium, dont au moins un atome gramme est nécessaire pour observer dans certaines conditions, une « épimérisation totale, ou allant jusqu'à un équilibre ». De même était dégagée l'influence de l'oxygène, dont la présence est indispensable, aucune expérience n'étant réalisable sous azote.

Ayant eu nous-même à préparer le phtalate acide du méthyl-4e-cyclohexanol-1e pour des études de cinétique, nous avons songé à appliquer la réaction d'épimérisation à froid, à des quantités croissantes de méthyl-4e-cyclohexanol provenant de l'hydrogénation

catalytique du paracrésol au nickel de Raney, car W. KONDRACHOFF n'avait jamais travaillé sur plus de 10 grammes. Cette opération représente un gain de temps et de matière première par rapport à la suite d'opérations que nécessite la méthode classique d'obtention des alcools au sodium. Ainsi successivement 25 g., puis 45 g. de méthyl-4e-cyclohexanol-1 au nickel (55 % d'isomère trans), puis 75 g. de méthyl-4e-cyclohexanol au platine (15 % d'isomère trans) nous donnèrent, avec un rendement de 80 %, des alcools titrant 78 %, 88 % et 90 % d'isomère trans.

Dans ces trois expériences, le cyclohexanol à épimériser, en solution dans l'éther anhydre, était traité par deux fois la quantité théorique de sodium, sous atmosphère d'oxygène. On agitait à la main de temps en temps, et le volume d'oxygène absorbé dans ces conditions était peu important. Au bout de 48 heures, on chassait l'oxygène par de l'azote, et on reprenait par l'eau pour détruire l'alcoolate et régénérer l'alcool.

La méthode se révélant d'un emploi commode, nous avons cherché à en pénétrer le mécanisme afin d'élucider d'une part les conditions optima de sa réalisation, d'autre part le rôle effectivement joué par l'oxygène, sans lequel aucune réaction ne se passe. Dans ce but, nous avons tout d'abord entrepris une étude systématique de l'action de l'oxygène sur le dérivé sodé du méthyl-4e-cyclohexanol-1a au platine ; un travail analogue sur le dérivé sodé du diméthyl-3e-5e-cyclohexanol-1a au platine nous a ensuite montré que nos observations sur le méthyl-4e-cyclohexanol-1a ne constituaient pas un cas particulier.

Dans toutes nos expériences, nous avons employé une quantité constante d'alcoolate (correspondant à 10 g. d'alcoylcyclohexanol), en solution dans 200 cc. d'éther anhydre. Cette solution est agitée en présence d'oxygène commercial, dont on mesure les volumes absorbés. Dès le début une coloration rouge apparaît et, dans la plupart des cas, comme nous le préciserons plus loin, un solide précipite, que nous avons séparé par filtration sur verre fritté sous pression d'azote, chaque fois que cela a été possible. Des expériences préliminaires ont prouvé que les transformations subies par le système ne sont pas terminées quand on arrête l'absorption. Afin d'étudier ce qui se passe, d'une part pendant le temps relativement court de la fixation d'oxygène, d'autre part quand, une fois cette dernière terminée, on laisse l'évolution se poursuivre, deux séries d'expériences ont été tout d'abord effectuées :

a) détermination de la quantité maximum d'oxygène absorbable, puis fixations de moins en moins importantes, avec reprise

par l'eau dès après filtration, pour détruire l'alcoolate et régénérer l'alcool ;

b) mêmes opérations, avec filtration et reprise par l'eau, après abandon de 48 heures sous azote.

Cette étude ayant montré que la quantité optimum d'oxygène à utiliser pour réaliser l'épimérisation avec un bon rendement, se situe autour de 100 cc. (0°, 760 mm.), une troisième série d'essais, avec absorption constante de 80 cc. d'oxygène (0°, 760 mm.) suivie de séjours plus ou moins prolongés sous azote, fut entreprise pour voir si au cours de la réaction d'épimérisation, la variation de tel ou tel facteur pourrait nous apporter des renseignements supplémentaires.

CHAPITRE PREMIER

ABSORPTION D'OXYGÈNE

PAR LE DÉRIVÉ SODÉ DU MÉTHYL-4e-CYCLOHEXANOL-1a (AU PLATINE)

W. KONDRACHOFF a montré que l'épimérisation à froid se produit aussi bien sur les alcoylcyclohexanols-1a stériquement purs, que sur les alcoylcyclohexanols-1a au platine, contenant en général 10 à 15 % d'isomère-1e. La préparation de grandes quantités de méthyl-4e-cyclohexanol-1a pur soulevant des difficultés considérables, nous avons utilisé dans tous nos essais, du méthyl-4e-cyclohexanol-1a provenant de l'hydrogénation de méthyl-4e-cyclohexanone, en milieu acéto-chlorhydrique, en présence de noir de platine. Il contenait 84 % d'isomère 1a, et 1,7 % de cétone.

SECTION I

Absorption de quantités variables d'oxygène, avec reprise immédiate par l'eau

1. — Dans une première expérience, nous avons déterminé la limite maximum de la fixation d'oxygène dans nos conditions opératoires. Au départ, l'alcoolate est entièrement dissous dans les 200 cc. d'éther ; l'absorption commence dès le début de l'agitation, et sa vitesse varie avec l'efficacité de celle-ci, égalant en moyenne 50-60 cc. à la minute ; une coloration rouge intense apparaît aussitôt, et la solution ne tarde pas à se troubler. Quand 900 cc. environ ont été fixés, la masse s'épaissit brusquement, l'agitation n'est plus aussi vive et la vitesse d'absorption, à peu près constante jusque-là, tombe nettement. Enfin, la coloration vire progressivement à l'orange, puis au jaune, tandis que la masse redevient plus fluide.

La limite de fixation, atteinte au bout de 6 heures, est de 1.400 cc. d'oxygène (0°, 760 mm.). La filtration sur verre fritté, sous pression d'azote, permet de séparer un solide jaunâtre et un filtrat incolore. Chacun est repris immédiatement par l'eau (voir les détails dans la partie expérimentale).

2. — Les résultats de l'essai ci-dessus, et de ceux effectués dans les mêmes conditions, mais en arrêtant la fixation d'oxygène à des volumes échelonnés, avec reprise par l'eau dès après filtration, sont groupés dans le tableau I. Les remarques suivantes peuvent être faites à leur sujet :

a) Quand la consommation en oxygène augmente, l'acidification par SO_4H_2 dilué des solutions de reprise par l'eau du filtrat et du solide, précipite une quantité croissante de produits à caractères acides (planche I, courbe 3), tandis que le poids total d'alcool récupéré diminue (planche I, courbe 4). La somme des volumes d'oxygène constituant le pouvoir oxydant d'une part, et entrant dans la formation de la cétone d'autre part, ne représente qu'une faible partie du volume absorbé : le reste se trouve en particulier, à l'état combiné dans les produits acides. Nous avons pensé que ces derniers, provenant de l'oxydation du méthyl-4-cyclohexanolate de sodium, pouvaient contenir de l'acide β -méthyladipique : ce corps n'a pu être caractérisé, ni par cristallisation fractionnée, ni par un dérivé solide (un essai de fabrication d'anilide a échoué, alors que l'acide adipique donne très facilement un tel dérivé). Une oxydation plus profonde pourrait également donner de l'acide lévulique $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ et de l'acide oxalique : une tentative de préparation de semicarbazone, négative elle aussi, n'a pas permis de déceler de fonction cétonique. Enfin, plusieurs dosages de groupes acides, effectués sur des prises provenant d'essais différents, ayant donné des résultats très variables, il est vraisemblable que les produits d'oxydation formés dans nos expériences, sont des mélanges de plusieurs corps correspondant à une dégradation plus ou moins profonde de l'alcoolate. Leur odeur caractéristique rappelle celle de l'acide butyrique.

b) Dans chaque expérience, il y a formation d'un peu de cyclohexanone, dont la quantité commence par croître, se maintient ensuite constante pour des fixations comprises entre 200 cc. et 700 cc., puis diminue régulièrement avec la vitesse de fixation. La méthyl-4-cyclohexanone apparaît donc comme intermédiaire dans l'oxydation du méthyl-4-cyclohexanolate en produits acides ; il y aurait, entre 200 et 700 cc., un état de régime, cessant dès que la vitesse

TABLEAU I

7	6	5	4	3	2	1	Essai N°	
680	80	210	350	670	1030	1400	cc. O ₂ absorbés	
11 mn	2mn.	5 mn	10 mn	10 mn.	12 mn	6 h.	Durée d'absorption	
1.5 h	1 mn	1 mn.	1 mn	15 mn	30 mn	1 mn.	Durée de filtration	
0	55	60	57	105	1	0	Pouv. oxy. cc O ₂	FILTRAT
0	1,85	1,98	1,12	0,93	0	0	Na g.	
Filtration impossible	7,70	8,80	6,31	5,95	3,40	4,50	Ol g.	
	4,8	8,2	9,3	10	7,5	3,5	One %	
	18,5	21,6	34	32	29	34	Trans %	
	1,25	1,25	1	0,86	0	0	Na / Ol at / moles	
10			10	10,5	95	15	Pouv. oxy. cc. O ₂	SOLIDE
1,52	Pas	Pas	0,63	0,50	1,21	0,75	Na g.	
6	de solide	de solide	1,70	0,75	2,60	1,30	Ol g.	
10			< 9	10	7	2,85	One %	
47			36		40	52	Trans %	
1,38			2	3,5	2,5	3	Na / Ol at / moles	
0,43	0,20	0,53	0,56	0,50	0,26	0,02	one formée g.	
6	7,70	8,60	8,01	6,70	6	5,80	total ol récupéré	
1,60	0,26	0,38	0,80	1,30	2,30	2,80	Produits acides	
47	18,5	21,6	34,5	32	34	38	Trans % moyen	

de formation de la cyclohexanone ne peut plus compenser sa vitesse de disparition (planche I, courbe 1).

c) Le poids total du sodium transformable en soude lors de la reprise par l'eau, diminue progressivement de 2 g. à 0,75 g. (planche I, courbe 5), à mesure que croît la quantité des produits acides formés ; en même temps, on décèle dans le filtrat un poids de plus en plus grand de cyclohexanol libre (planche I, courbe 2) ; il y a donc réaction des produits acides sur l'alcoolate pour former des sels de sodium et libérer le cyclohexanol :



d) Dans tous les essais, on note un pouvoir oxydant ne dépassant jamais l'équivalent d'une centaine de cc. d'oxygène actif de nature peroxydique (essai au bichromate positif). Ce pouvoir oxydant, d'abord dans le filtrat, passe intégralement dans le solide quand on poursuit la fixation au delà de 670 cc.

e) A partir de 900 cc. d'oxygène fixés, on note, nous l'avons vu, un épaissement brutal très caractéristique, dû à un précipité très volumineux. Ce phénomène peut se produire pour des volumes d'oxygène moindres, mais au bout d'un temps plus long (dans l'essai n° 7, en tous points identique à l'essai n° 3, mais avec abandon d'une heure et demie sous azote, il y a même prise totale en un solide d'aspect colloïdal). Simultanément, la majeure partie des produits qui se trouvaient jusque-là dans le filtrat, passe dans le solide, à savoir :

— les produits acides : dans l'essai n° 3, ils proviennent du filtrat à raison de 80 %. Dans les essais n°s 7, 1, 2, ils sont à 100 % dans le solide.

— le pouvoir oxydant (comparaison des essais n°s 2 et 3).

— le sodium dosable en soude (dont la quantité totale ne varie cependant pas au cours de la précipitation).

— une partie de l'alcool du filtrat.

— tous les produits colorés.

Ce précipité semble contenir à la fois de l'alcoolate et des produits d'oxydation à différents stades, mais il n'est pas possible de préciser sa nature car il est détruit lors de la reprise par l'eau. Il est également altéré quand on continue l'absorption au delà de 900 cc., et sa destruction dans ce dernier cas, donne du cyclohexanol (dont la quantité dans le filtrat augmente), et des sels de sodium des acides, avec diminution corrélative du poids total de sodium dosable à l'état de soude.

f) Les faits exposés aux paragraphes *c* et *e* concourent à la disparition d'abord progressive, puis brutale de l'alcoolate en solution : à partir de 900 cc. fixés, le filtrat ne contient plus que du cyclohexanol libre, et l'alcoolate encore présent, est à l'état précipité. La fixation se poursuit néanmoins, évidemment moins vite (avec libération de cyclohexanol qui se dissout, et formation de sels de sodium des acides), et s'arrête vers 1.400 cc. quand il ne reste pratiquement plus d'alcoolate. En résumé, c'est la destruction de l'alcoolate par les produits même de son oxydation, qui limite la fixation d'oxygène (le méthyl-4e-cyclohexanol-1a à l'état libre ne fixe pas d'oxygène).

Si l'action de l'oxygène est nécessaire pour provoquer l'épimérisation de l'alcoolate, les expériences qui précèdent, avec abandon nul sous azote, ont fourni un cyclohexanol ne dépassant jamais la richesse moyenne de 37 % en isomère trans. Mais un abandon de 1,5 h. sous azote porte cette valeur à 47 % dans l'essai n° 7 contre environ 35 % dans l'essai n° 3, pour un même volume d'oxygène fixé. Il en résulte que l'épimérisation n'est pas simultanée à la fixation d'oxygène, et continue à se produire quand la reprise par l'eau n'a pas lieu immédiatement. Ceci nous a amené à refaire les essais précédents, avec abandon constant de 48 heures sous azote après absorption.

SECTION II

Absorption de quantités variables d'oxygène, avec reprise par l'eau après 48 heures d'abandon sous azote

Le tableau n° II réunit les résultats obtenus dans cette deuxième série d'expériences. Sa comparaison avec le tableau n° I met en évidence les conditions les plus favorables à la réaction d'épimérisation. Pendant le séjour sous azote, les phénomènes suivants peuvent être observés :

a) l'oxydation se poursuit puisqu'on recueille, après 48 heures, plus de produits acides (planche II, courbe 2), moins de cyclohexanol (planche II, courbe 1), et moins de cyclohexanone que n'en donnent les expériences avec reprise immédiate par l'eau (tableau I).

b) l'apparition progressive d'un solide (sauf dans l'essai n° 9 où la précipitation brutale aboutit à la prise en masse précédemment décrite) probablement analogue au solide déjà rencontré dans

TABLEAU II

13	12	11	10	9	8	Essai N°	
70	210	210	350	740	1400	cc. O ₂ absorbés	
2 mn.	5 mn.	5 mn.	10 mn.	30 mn.	6 h.	Durée d'absorption	
48 h.	48 h.	100 h.	48 h.	48 h.	48 h.	abandon sous azote	
33	4	11	2	0	0	Pouv. oxy. cc. O ₂	FILTRAT
0,86	0,21	0,23	0,23	0	0	Na g.	
4,30	2,82	2,70	3,20	4,03	5	Ol g.	
6,40	5,40	6,70	9	8,30	3,50	One %	
90	82	84	80	59	35	Trans %	
1,06	0,40	0,45	0,40	0	0	Na / ol at / moles	
4,5	5	12	2	0	1,7	Pouv. oxy. cc. O ₂	SOLIDE
0,96	1,61	1,59	1,62	1,38	0,73	Na g.	
3,70	4	4,80	3,75	2	0,90	Ol g.	
8,75	5	5,10	5,30	6	< 5	One %	
92	93,7	93,5	90	84	54	Trans %	
1,4	2,1	1,7	2,2	3,7	4	Na / ol at / moles	
0,43	0,20	0,25	0,32	0,29	0,05	One formée g.	
8	6,82	7,50	6,95	6,03	5,90	Total ol récupéré	
0,55	1	1	1	2	2,80	Produits acides	
91	89	90	85	67	38	Trans % moyen	

plusieurs essais du tableau I ; ceci entraîne la disparition, progressive elle aussi, de la majeure partie de l'alcoolate dissous, avec formation de cyclohexanol libre (planche II, courbe 6), et évanouissement du pouvoir oxydant (comparaison des essais n^{os} 4 et 10, 5 et 11-12). Cependant dans l'essai n^o 13, malgré la formation de ce précipité :

— tout l'alcoolate présent dans le filtrat reste sous forme de dérivé sodé (rapport Na/Ol en at./moles # 1, planche II, courbe 3) ;

— le pouvoir oxydant se maintient en grande partie pendant toute la durée sous azote (planche II, courbe 4).

c) L'épimérisation se développe, et la richesse moyenne en isomère trans du cyclohexanol recueilli est d'autant plus élevée que le volume d'oxygène initialement absorbé est faible (planche II, courbe 5) (un minimum d'oxygène est tout de même nécessaire, car une absorption de 10 cc. ne permet pas de dépasser la richesse moyenne de 70 % en méthyl-4e-cyclohexanol-1e après 48 heures sous azote). C'est donc dans l'essai n^o 13, qui fournit 8 g. de cyclohexanol à 91 % d'isomère trans, que se trouvent réalisées les conditions les plus favorables à la réaction d'épimérisation à froid.

Les remarques faites aux paragraphes *b* et *c* nous amènent à conclure que cette réaction :

1° ne peut se produire que sur l'alcoolate lui-même, puisque dans tous les essais où une partie de cet alcoolate est attaquée avec libération de cyclohexanol, l'épimérisation est freinée (en particulier il n'y a aucune évolution entre les essais n^{os} 1 et 8, dans lesquels il ne reste pratiquement plus d'alcoolate).

2° ne nécessite qu'une très faible absorption d'oxygène, créant un pouvoir oxydant à peu près permanent, dû à la présence en solution d'un petit nombre de molécules peroxydées.

L'action de l'oxygène sur le dérivé sodé du méthyl-4e-cyclohexanol-1a produit donc deux réactions bien distinctes :

— tout d'abord une oxydation de l'alcoolate, limitée par la réaction de ce dernier avec les produits acides formés ;

— ensuite une épimérisation, réaction plus lente (*) que l'oxydation, et limitée elle aussi par la destruction de l'alcoolate.

(*) Le délai de 48 heures suffit cependant pour en observer la limite car l'essai n^o 12, recommencé avec 100 heures d'abandon au lieu des 48 heures de l'essai n^o 11, ne présente pas d'évolution par rapport à ce dernier.

Après avoir dégagé les conditions optima de développement de cette deuxième réaction, nous avons entrepris une autre série d'expériences avec fixation constante de 80 cc. d'oxygène et abandon sous azote pendant des temps variables.

SECTION III

Absorption constante de 80 cc. d'oxygène suivie d'un abandon de durée variable sous azote

Les résultats de ces nouveaux essais, réunis dans le tableau III, montrent l'évolution du système dans le temps :

a) la réaction d'épimérisation se propage régulièrement à une vitesse qui décroît avec la quantité d'alcoolate restant à transformer (planche III, courbe 1).

b) il y a formation lente d'un solide, qui au bout d'une heure, contient sous forme sodée 1,3 g. de cyclohexanol à 37 % d'isomère trans, et après 48 heures, 2,8 g. à 93,5 % d'isomère trans ; même la précipitation d'alcoolate trans pur dans l'intervalle, ne suffirait pas à expliquer un tel enrichissement, et il faut par suite admettre que l'épimérisation se produit aussi sur l'alcoolate à l'état solide.

c) dans le filtrat, le pouvoir oxydant reste approximativement constant, sauf vers la fin, et correspond à une cinquantaine de cc. d'oxygène de nature peroxydique (essai caractéristique au bichromate, positif dans tous les cas) ; le cyclohexanol (dont la quantité diminue en relation avec la quantité d'alcool retrouvée dans le solide) est, à peu de chose près exclusivement sous forme d'alcoolate.

d) tous les autres éléments tels que le poids de cétone ou de produits acides formés, sont constants aux erreurs d'expérience près pendant toute la durée du séjour sous azote, et ne semblent donc pas avoir de rapport avec l'épimérisation proprement dite.

SECTION IV

Essai d'interprétation des résultats expérimentaux

L'absorption d'oxygène par le dérivé sodé du méthyl-4e-cyclohexanol-1a est une oxydation qui aboutit finalement à des produits à fonctions acides. Dès le début de la fixation, des peroxydes se forment, qui ne se maintiennent dans le milieu que si le volume

TABLEAU III

21	20	19	18	17	16	15	14	6	Essai N°
80	80	80	80	80	80	80	80	80	cc. O ₂ absorbés
2 mn.	2 mn.	2 mn.	2 mn.	2 mn.	2 mn.	2 mn.	2 mn.	2 mn.	Durée d'absorption
48 h.	40 h.	24 h.	16 h.	7.75 h.	4 h.	2 h.	1 h.	0 h.	Abandon sous azote
38	36	50	58	58	47	48	46	55	Pouv. oxy. cc. O ₂
0.98	0.90	1.00	1.14	1.21	1.31	1.47	1.30	1.85	Na g.
5.32	5.30	5.20	5.92	5.90	6.40	7.00	6.70	7.70	Ol g.
4.75	4.38	5.00	5.20	6.45	5.50	4.90	5.20	4.80	One %
90	89	87	73	66.5	47.5	34	25	18.5	Trans %
0.95	0.90	1.00	1.02	1.09	1.08	1.09	1.02	1.25	Na/Ol at./moles
3	3	14	17	20	10	8	14		Pouv. oxy. cc. O ₂
0.90	0.92	0.86	0.78	0.80	0.68	0.52	0.62	Pas	Na g.
2.80	2.71	2.75	2.50	2.20	1.60	1.26	1.30	de	Ol g.
8.15	8.00	7.10	9.60	9.30		6.00	7.00	solide	One %
93.5	92	90	86	82.5	68	54	37		Trans %
1.75	1.85	1.70	1.70	2.00	2.13	2.20	2.60		Na/Ol at./moles
0.31	0.27	0.28	0.38	0.40		0.25	0.26	0.20	One formée g.
8.12	8.01	7.95	8.42	8.10	8.00	8.26	8.00	7.70	Total ol. récupéré
0.24	0.25	0.25	0.21	0.26	0.18	0.14	0.14	0.26	Produits acides
91.5	90	88	77	71	51.5	37	27	18.5	Trans % moyen

d'oxygène fixé reste faible. Au-dessus de 80 cc., non seulement la quantité des peroxydes présents ne dépasse jamais l'équivalent de 100 cc. d'oxygène actif, et disparaît rapidement pendant l'abandon sous azote, mais encore l'alcoolate est, nous l'avons vu, progressivement détruit. Dans ces conditions l'épimérisation est limitée. Elle se développe au contraire très profondément pour une fixation de 80 cc. d'oxygène, juste suffisante pour créer un pouvoir oxydant permanent, sans altérer l'alcoolate qui n'a pas été oxydé ; l'oxygène mis en jeu ne peut alors toucher qu'un nombre réduit de molécules. Ceci nous amène à interpréter de la manière suivante les faits observés :

a) *Fixation de 80 cc. d'oxygène* : L'oxygène en se fixant sur l'alcoolate cis (ONa axial), rompt la valence C-H pour donner C-O-O-H, et le groupe -ONa, du fait de la rupture d'une valence au noyau, se dispose en position équatoriale, la plus stable. L'hydroperoxyde formé se décompose alors en donnant de l'alcoolate trans qui, peu soluble, précipite en partie, et en abandonnant son oxygène au profit d'une nouvelle molécule d'alcoolate cis..., etc., suivant le schéma I (Fig. III).

b) *Fixation d'oxygène supérieure à 80 cc.* : L'oxydation va plus loin. L'hydroperoxyde est détruit au fur et à mesure de sa formation : le schéma II, qui se greffe sur le schéma I, rend compte de la production intermédiaire de cyclohexanone, ainsi que de l'apparition de soude insoluble qui se retrouve dans le solide (ceci explique pourquoi dans ce dernier le rapport Na/Ol en atomes/moles est toujours bien supérieur à 1).

SECTION V

Absorption d'oxygène

par le dérivé sodé du méthyl-4e-cyclohexanol-le stériquement pur

Le méthyl-4e-cyclohexanol-1e utilisé provenait de la saponification du phtalate acide F : 121-122°. Le dérivé sodé ne se fait pas facilement car, très peu soluble, il recouvre rapidement le sodium et l'empêche de réagir sur l'alcool restant. En débarrassant fréquemment les fils de cette gaine isolante, on arrive tout de même à un rendement en alcoolate voisin de 100 %. Nous avons effectué une seule expérience, avec fixation limite, et abandon pendant 48 heures sous azote.

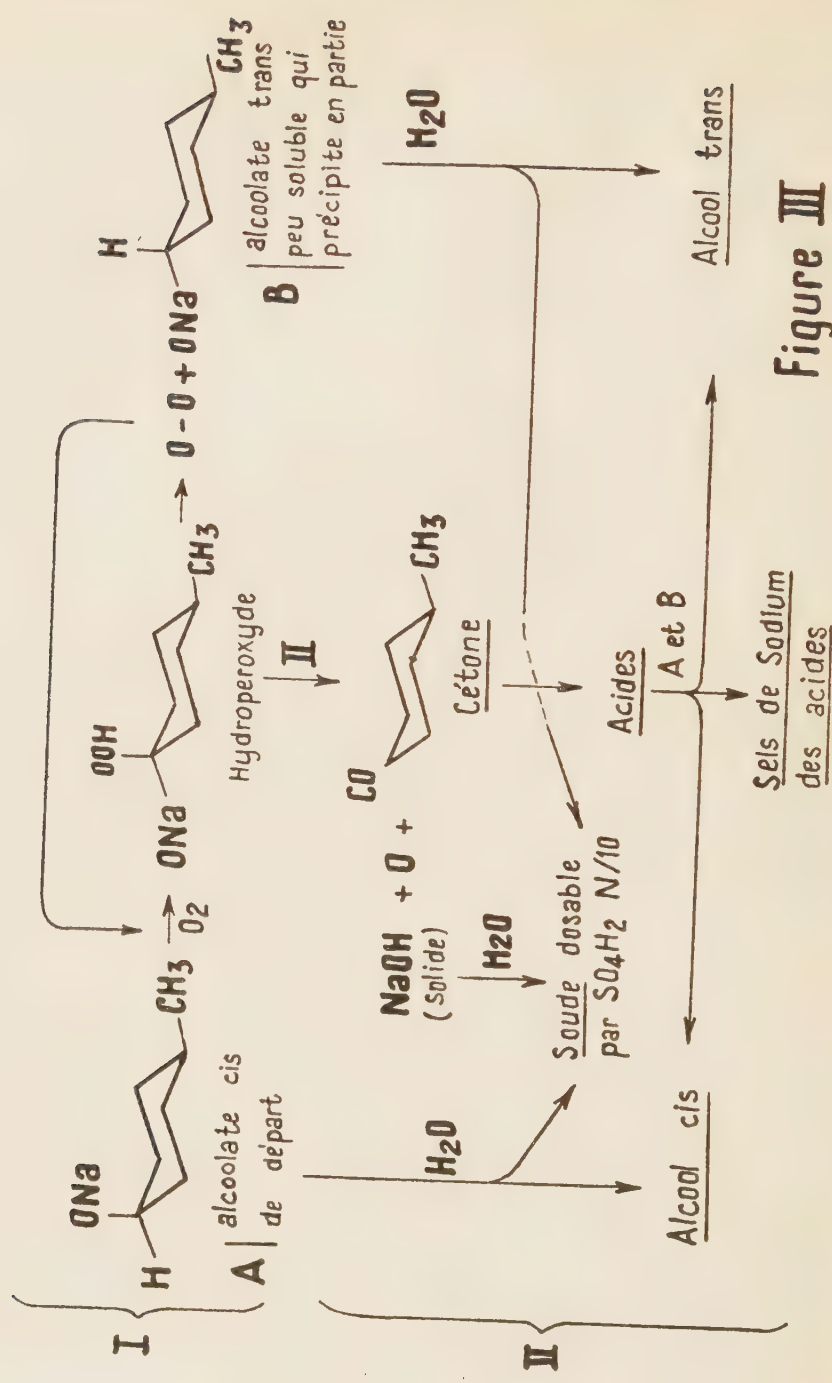


Figure III

Quand on commence l'absorption, presque tout l'alcoolate est à l'état solide, aussi la vitesse ne dépasse-t-elle pas 25 cc. à la minute. La masse se colore en orange clair, puis vire peu à peu au jaune. La limite de fixation (560 cc. ramenés à 0° et 760 mm.) est atteinte au bout de 8 heures, sans qu'aucun phénomène important puisse être observé. Après 48 heures sous azote, on sépare par filtration un solide jaunâtre et un filtrat incolore, qui sont repris par l'eau. Les résultats groupés dans le tableau ci-dessous, montrent qu'il y a eu, ici encore, oxydation de l'alcoolate.

Essai	O ₂ cc.	Durée	Sous	FILTRAT						SOLIDE						Prod.	Total O ₂
				Pouv.	Na	O ₂	One	Na/O ₂	Trans.	Pouv.	Na	O ₂	One	Na/O ₂	Trans.		
n°	Abs.	Absor.	Azote	Oxy.	g.	g.	%	at/mol.	%	Oxy.	g.	g.	%	at/mol.	%	Acides	Récup.
22	560	8 h.	48 h.	0,5	0,006	4,31	1,9	0,007	95	13	1	1,45	2,4	3,5	100	0,8	5,76

Un fait remarquable doit être noté : l'analyse par phényluréthane du cyclohexanol du filtrat, révèle la formation de 5 % de dérivé cis (les derniers dépôts fondent à 86°-110°, alors que le phényluréthane de l'alcool de départ est homogène et fond à 125°). Une partie du méthyl-4e-cyclohexanol-1e s'est donc épimérisée en l'isomère 1a correspondant.

Il en résulte que la réaction d'épimérisation peut être envisagée dans les deux sens pour aboutir dans chaque cas, à un équilibre entre les isomères 1e et 1a.

CHAPITRE II

ABSORPTION D'OXYGÈNE

PAR LE DÉRIVÉ SODÉ DU DIMÉTHYL-3e-5e-CYCLOHEXANOL-1a (AU PLATINE)

Toutes les expériences ont porté sur la même quantité d'alcoolate, fabriquée à partir de 10 g. de diméthyl-3e-5e-cyclohexanol-1a au platine (contenant 85 % d'isomère 1a, et 2, 1 % de cétone), en solution dans 200 cc. d'éther anhydre. Elles ont été calquées sur celles décrites au Chapitre Premier et divisées en trois séries :

1. — Absorption de quantités variables d'oxygène, avec reprise immédiate par l'eau.

2. — Mêmes essais avec abandon de 48 heures sous azote avant la reprise par l'eau.

3. — Absorption d'un volume constant de 80 cc. d'oxygène, suivie d'un abandon variable sous azote.

Nous ne discuterons pas en détail les résultats du tableau n° IV. Ils vérifient ce qui a déjà été dit dans les pages qui précèdent. Nous nous bornerons à noter quelques points particuliers :

a) La limite de fixation se situe à 1.200 cc. d'oxygène, et on observe, avant de l'atteindre, les mêmes phénomènes que pour le méthyl-4e-cyclohexanolate-1a de sodium.

b) La réaction d'épimérisation est extrêmement rapide (une absorption de 80 cc. d'oxygène, avec abandon pendant 1 heure sous azote donne un cyclohexanol à 81 % d'isomère 1e ; la réaction est totale au bout de 4 heures) (planche III, courbe 2). Elle a donc le temps de se développer de façon sensible pendant le temps très court de l'absorption dans les essais avec reprise par l'eau immédiate, et avant la destruction de l'alcoolate dans les essais avec reprise par l'eau après abandon de 48 heures sous azote. Ceci explique pourquoi chaque expérience fournit un cyclohexanol plus riche en isomère 1e que celui obtenu dans l'essai correspondant sur méthyl-4e-cyclohexanolate-1a.

c) Les quantités de cétone formées sont beaucoup plus importantes que dans les essais du Chapitre Premier.

TABLEAU IV

6'	8'	7'	3'	6'	5'	4'	3'	2'	1'	Essai N°	
82	82	82	82	85	620	1220	85	620	1000	cc. O ₂ absorbés	
1mn.	1mn.	1mn.	1mn.	1mn.	7mn.	6h.	1mn.	9mn.	1h.	Durée d'absorption	
48h.	4h.	1h.	0h.	48h.	48h.	48h.	0h.	0h.	0h.	Abandon sous azote	
53	86	64	58	53	Filtration impossible	5	58	151	17	Pouv. oxy. cc. O ₂	FILTRAT
1,28	1,77	1,68	1,72	1,28		0	1,72	1,38	0,01	Na g.	
7,10	8,00	9,02	8,60	7,10		3,40	8,60	7,10	3,80	Ol g.	
8,6	10	9,3	8,7	8,6		11,3	8,7	22	21	One %	
96	95	81	18,3	96		68	18,3	61	52	Isomère 1 ^e %	
1,1	1,35	1,1	1,2	1,1		0	1,20	1,40	#0	Na / Ol at/moles	
11				11	37	36			104	Pouv. oxy. cc. O ₂	SOLIDE
0,42	Pas	Pas	Pas	0,42	1,16	0,71	Pas	Pas	0,90	Na g.	
1,30				1,30	6,50	2,13			1,58	Ol g.	
	de	de	de		17,5	11,3	de	de	15	One %	
94	solide	solide	solide	94	87	81	solide	solide	60	Isomère 1 ^e %	
1,8				1,8	1,2	2,1			3,7	Na / Ol at/moles	
<0,70	0,60	0,63	0,54	<0,70	0,93	0,42	0,54	1,35	0,83	One formée g.	
8,40	8,00	9,02	8,60	8,40	6,50	5,53	8,60	7,10	5,38	Total ol récupéré	
0,38	0,20	0,18	0,12	0,38	1,46	2,00	0,12	0,90	1,87	Produits acides	
96	95	81	18,3	96	87	73	18,3	61	54	[somère 1 ^e % moyen	

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DES VITESSES DE SAPONIFICATION DES PHTALATES ACIDES

SECTION I

Préparation des divers alcoylcyclohexanols

a) *Méthyl-4-, isopropyl-4-, t.butyl-4-cyclohexanols* : Ces alcools avaient déjà été préparés respectivement par MM. D. CAPON (8), CALLIER (15) et PALIOT (16). Nos méthodes d'obtention ont été largement inspirées des leurs. Seules quelques modifications de détails ont été apportées (par exemple, remplacement du noir de platine par le nickel de Raney dans certaines hydrogénations catalytiques), plus pour la commodité des opérations, que par souci d'en augmenter les rendements. Signalons toutefois que :

— Le méthyl-4e-cyclohexanol-1e a été préparé par épimérisation à froid sous l'influence de l'oxygène, du dérivé sodé de l'alcool 1a correspondant : 25 g. de méthyl-4e-cyclohexanol provenant de l'hydrogénation de paracrésol en présence de nickel de Raney, et contenant 60 % d'isomère 1e, sont traités dans 500 cc. d'éther anhydre par 10 g. de sodium filé, sous atmosphère d'azote. Au bout de 12 heures de contact, l'alcoolate est complètement formé, on enlève le sodium qui n'a pas réagi, on fait absorber 250 cc. d'oxygène, puis abandonne pendant 48 heures sous azote ; on reprend alors par l'eau, décante la couche éthérée, épuise la couche aqueuse à l'éther ; la solution éthérée totale est séchée sur sulfate de sodium

anhydre. Par distillation, on recueille 18,5 g. de méthyl-4e-cyclohexanol, E_{19} : 82° contenant 88 % d'isomère 1e. Rt : 75 %.

— Le tertibutyl-4e-cyclohexanol-1a a été obtenu par la méthode classique d'hydrogénation de la cétone en présence de noir de platine, en milieu acétochlorhydrique. Rt : 70 % par rapport à la cétone.

b) *Isopropyl-3e-cyclohexanols* : L'isopropyl-3-cyclohexanone a été préparée suivant les indications de WHITMORE et PEDLOW (17) par action de la Δ^2 -cyclohexénone sur le chlorure d'isopropyl-magnésium. Le rendement n'a été que de 14 % mais a pu être porté à 18 % par l'emploi de 0,2 % mole de chlorure cuivreux fraîchement préparé d'après la technique de CHIURDOGLU et MAQUESTIAU (18) ; cette cétone (E_{20} : $100-101^\circ$, semicarbazone F $188-190^\circ$), réduite par le sodium et l'éther humide, fournit l'isopropyl-3e-cyclohexanol-1e au sodium E_{12} : 101° , Rt : 84 % ; hydrogénée en milieu acétochlorhydrique en présence de noir de platine, elle conduit à l'alcool-1a au platine, E_{12} : 97° , Rt : 72 %.

c) *Diméthyl-2e-5e-cyclohexanol-1e* : Le produit de départ a été la diméthyl-2-5-cyclohexanone active (semicarbazone F $170-171^\circ$) dont la réduction par le sodium et l'éther humide a donné un alcool E_{15} : $78-80^\circ$, Rt : 82 %, phényluréthane F : $136-138^\circ$.

d) *Tétraméthyl-2e-2a-6e-6a-cyclohexanol* : Obtenu par réduction de la cétone correspondante par le sodium et l'éther humide, il a les constantes suivantes : E_{15} : $74-75^\circ$, phényluréthane : $98-100^\circ$, Rt : 87 %.

e) *Tétraméthyl-3e-3a-5e-5a-cyclohexanol* : Nous avons préparé la tétraméthyl-3e-3a-5e-5a-cyclohexanone par action du bromure de méthyl-magnésium sur l'isophorone suivant le mode opératoire de KARASCH et TAWNEY (19), en présence de chlorure cuivreux (18). La cétone obtenue (E_{15} : 76° , n_D^{20} : 1,4530, Rt 60 %), hydrogénée en présence de nickel de Raney, a fourni le cyclohexanol correspondant E_{12} : 88° , F : $72-73^\circ$, Rt : 80 %.

SECTION II

Préparation et purification des phtalates acides

Tous les phtalates acides que nous avons étudiés ont été préparés par action de l'anhydride phtalique sur les dérivés sodés (à l'amidure de sodium) des cyclohexanols correspondants. Ils ont été

purifiés par cristallisation fractionnée par l'une des techniques suivantes :

a) dans le benzène seul ou l'acide acétique seul : par refroidissement et évaporation.

b) dans le mélange benzène-éther de pétrole : le phtalate est dissous dans le benzène, et après filtration, précipité progressivement par addition d'éther de pétrole.

c) dans le mélange acide acétique-eau : par dissolution dans l'acide acétique, filtration et précipitation progressive par l'eau.

Dans chaque cas on a multiplié les cristallisations successives jusqu'à point de fusion constant :

Phtalate acide du	F°
Méthyl-4e-cyclohexanol-1e	121-122
» -1a	84-85
Méthyl-3e-cyclohexanol-1e	95,9-96,2
» -1a	84-84,5
Isopropyl-4e-cyclohexanol-1e	114-115
» -1a	129-130,5
Isopropyl-3e-cyclohexanol-1e	114,5-115,5
» -1a	96,5-98
T.butyl-4e-cyclohexanol-1e	144-145
» -1a	139,5-141
Cyclohexanol	97,5-98
Tétraméthyl-2e-2a-6e-6a-Ol-1	143-144 et 160-161
Tétraméthyl-3e-3a-5e-5a-Ol-1	153-153,3
Diméthyl-2e-5e-cyclohexanol-1e	127-128
Diméthyl-4e-4a-cyclohexanol-1	93,3-94,3

Remarques :

1° Le phtalate acide du tétraméthyl-2e-2a-6e-6a-cyclohexanol existe sous deux formes, l'une F : 143-144°, se transformant en l'autre F : 160-161° par chauffage prolongé.

2° Mesure des équivalent-grammes des phtalates acides : un poids exactement connu (0,20 g.) du phtalate acide à analyser est dissout dans 30 cc. d'alcool à 95 ; on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine, et on dose rapidement par une solution de soude N/20. L'erreur introduite par les 30 cc. d'alcool est déterminée par un essai à blanc.

Un dosage identique, effectué sur du phtalate acide de potassium pur (0,15 g. dans 30 cc. d'eau distillée) permet de déterminer le titre de la soude. La masse moléculaire trouvée pour tous nos phtalates acides après purification n'a jamais différé de la valeur théorique de plus de 0,5 %.

SECTION III

Méthode expérimentale de saponification

Nous avons employé exactement la technique donnée par F. LAINÉ (7), modifiant celle de D. CAPON (8). La soude N/20, préparée par dilution d'une solution concentrée à 20 M, dans de l'eau distillée exempte de CO_2 , était stockée à l'abri de l'atmosphère.

La réaction de saponification est du deuxième ordre, et la constante de vitesse est donnée, dans nos conditions expérimentales, par la formule :

$$K = \frac{400}{t} \cdot \frac{n_0 - n}{n_0 \cdot n}$$

où t est le temps en heures, n_0 et n les nombres de cc. de SO_4H_2 N/20 versés aux temps zéro et t , K étant alors exprimée en moles $^{-1}$. litres . heures $^{-1}$.

Remarques :

1° Nous avons déjà insisté sur la nécessité d'employer une solution de soude exempte de carbonate.

2° Les dosages, effectués avec une burette graduée au 1/20^e de cc. permettent d'obtenir K avec une erreur relative inférieure à 2 %. La constance de K , observée d'un bout à l'autre de nos saponifications, est une preuve de la pureté des phtalates employés.

3° L'alcool formé dans la saponification du phtalate acide du t.butyl-4e-cyclohexanol-1e, précipite pendant le refroidissement de la prise d'essai, rendant impossible le prélèvement exact de 20 cc. à la pipette. Ceci se produit quand 30 % environ du phtalate ont disparu. Nous avons par suite centrifugé nos prises d'essai, préalablement trempées dans la glace fondante pour stopper la réaction : l'alcool solide se sépare facilement de la couche aqueuse que l'on pipette sans difficulté. Les valeurs trouvées pour K dans ces conditions, sont identiques à celles données par les mesures effectuées avant que ne se produise la précipitation de l'alcool.

4° Nos expériences étaient faites dans un ballon d'argent hermétiquement fermé, ce qui exclut tout risque d'erreur par évaporation, même dans le cas du méthanol à 80 % en volume.

5° Pour toutes les saponifications effectuées en milieu hydro-éthanolique à 20 %, nous avons employé 200 cc. de soude N/20 et 50 cc. d'alcool absolu. Pour les autres, le milieu hydroalcoolique était réalisé en ajoutant 50 cc. de soude N/5 et des volumes V_e cc. d'eau distillée et V_a cc. d'alcool tels que $50 + V_e + V_a = 250$. Les pourcentages d'alcool en volume étaient calculés sans tenir compte de la contraction, par la formule :

$$\% \text{ d'alcool} = \frac{100 \cdot V_a}{250}$$

CHAPITRE II

ABSORPTION D'OXYGÈNE PAR LES DÉRIVÉS SODÉS DES ALCOLYLCYCLOHEXANOLS

SECTION I

Préparation des dérivés sodés

Dans 200 cc. d'éther anhydre, 10 g. d'alcoylcyclohexanol sont mis à réagir, sous atmosphère d'azote, avec un poids connu de sodium filé (environ deux fois la quantité théorique). Au bout de 12 heures l'alcoolate est formé et, dans le cas du méthyl-4-cyclohexanol-1 au platine, et du diméthyl-3-5-cyclohexanol-1 au platine, reste complètement dissous. On retire alors l'excès de sodium, que l'on pèse pour contrôler la totalité de la réaction.

SECTION II

Absorption d'oxygène par le dérivé sodé

On ramène la quantité d'éther contenant l'alcoolate en solution à 200 cc., puis le ballon est placé sur un appareil à secousses ; il est alors purgé à l'oxygène, et relié à un gazomètre Deville de 500 cc. contenant de l'oxygène sur du benzène anhydre. Avant de commencer l'agitation, on laisse la vapeur d'éther et l'oxygène se mettre en équilibre dans l'atmosphère du ballon. Malgré cette précaution, le niveau du benzène dans l'appareil Deville baisse légèrement au début de l'agitation, ce qui entraîne une certaine imprécision sur la quantité d'oxygène mesurée. Cette erreur, relativement faible pour les essais où l'on fixe beaucoup d'oxygène, devient sensible pour des volumes plus faibles : pour essayer de la chiffrer,

nous avons effectué les bilan d'oxygène dans tous les essais du tableau III ; ces bilans qui tiennent compte du pouvoir oxydant, de l'oxygène contenu dans la cétone et dans les produits acides (ceux-ci étant supposés ne renfermer que de l'acide β -méthyladipique, approximation évidemment grossière étant donné leur odeur), sont en excès de 70 à 80 cc. sur le volume mesuré lors de l'absorption. Les volumes indiqués dans la première colonne de chaque tableau sont ceux réellement mesurés, sans aucune correction. L'échauffement produit par l'absorption modifierait la tension de vapeur de l'éther et fausserait par suite les mesures, c'est pourquoi l'appareil est plongé pendant toute la durée de l'opération, dans de l'eau à 20°. Une fois la fixation terminée, on chasse l'oxygène par un courant d'azote, et, suivant le cas, on reprend tout de suite par l'eau, ou on abandonne pendant des durées variables sous azote.

SECTION III

Reprise par l'eau et traitement des produits obtenus

Dans de nombreuses expériences, nous avons observé la formation d'un précipité que nous avons séparé de la solution éthérée, par filtration sur verre fritté, sous pression d'azote. Le précipité est soigneusement lavé à l'éther anhydre, l'éther de lavage étant joint au filtrat. Précipité et filtrat sont alors repris séparément par l'eau, et les solutions aqueuses obtenues sont traitées comme suit :

1° Extraction à l'éther pour séparer l'alcoylcyclohexanol sur lequel seront effectués ultérieurement un dosage de cétone par oximation (20) et une analyse des isomères en présence par phényluréthane, en utilisant les diagrammes de fusion établis par Mlle CLAUDON (21) pour les méthyl-4-cyclohexanols, et par M. KONDRACHOFF (14) pour les diméthyl-3-5-cyclohexanols.

2° La soude est dosée sur 10 cc. de solution, par SO_4H_2 N/10 en présence de phénolphthaléine.

3° Dosage du pouvoir oxydant : à 50 cc. de solution aqueuse, acidifiés par SO_4H_2 dilué, on ajoute une solution d'iodure de potassium et on dose l'iode libéré, par une solution décimale de hyposulfite.

4° Recherche de l'oxygène peroxydique : quelques cc. de solution aqueuse sont acidifiés par SO_4H_2 dilué ; l'apparition d'une

coloration bleue, extractible à l'éther, par addition de bichromate de sodium dilué, est caractéristique des peroxydes.

5° Le reste des solutions aqueuses est acidifié par SO_4H_2 , et les produits acides précipités sont extraits à l'éther, puis pesés une fois ce dernier chassé. Le poids total de produits acides est calculé en tenant compte des différents prélèvements faits pour les précédents dosages sur les solutions aqueuses.

CONCLUSION

L'étude cinétique de la saponification des phtalates acides de divers alcoylcyclohexanols, nous conduit à rejeter l'idée suivant laquelle le groupe alcoyle n'a aucune influence sur la vitesse de réaction quand il est en 3 ou en 4 par rapport à la fonction ester. Non seulement cette influence existe, mais elle dépend encore de la position et de la nature de R. S'ajoutant aux effets déjà connus, elle complique le phénomène et rend très délicate la recherche des structures des alcoylcyclohexanols à travers leurs phtalates acides. D'ailleurs une étude plus approfondie de la réaction de saponification a montré les variations considérables des constantes de vitesse en fonction de la nature du milieu réactionnel, variations au cours desquelles ces constantes subissent les unes par rapport aux autres certaines déformations qui interdisent toute comparaison quantitative rigoureuse.

Dans une deuxième partie, consacrée à l'étude de l'épimérisation à froid sous l'influence de l'oxygène, du dérivé sodé du méthyl-4e-cyclohexanol-1a en son isomère 1e, nous avons mis en évidence les conditions optima de réalisation de cette réaction, et proposé un mécanisme qui rend compte, au moins qualitativement, des faits expérimentaux. Des expériences semblables effectuées sur le dérivé sodé du diméthyl-3e-5e-cyclohexanol-1a, ont donné des résultats en accord avec les observations faites sur le méthyl-4e-cyclohexanolate de sodium.

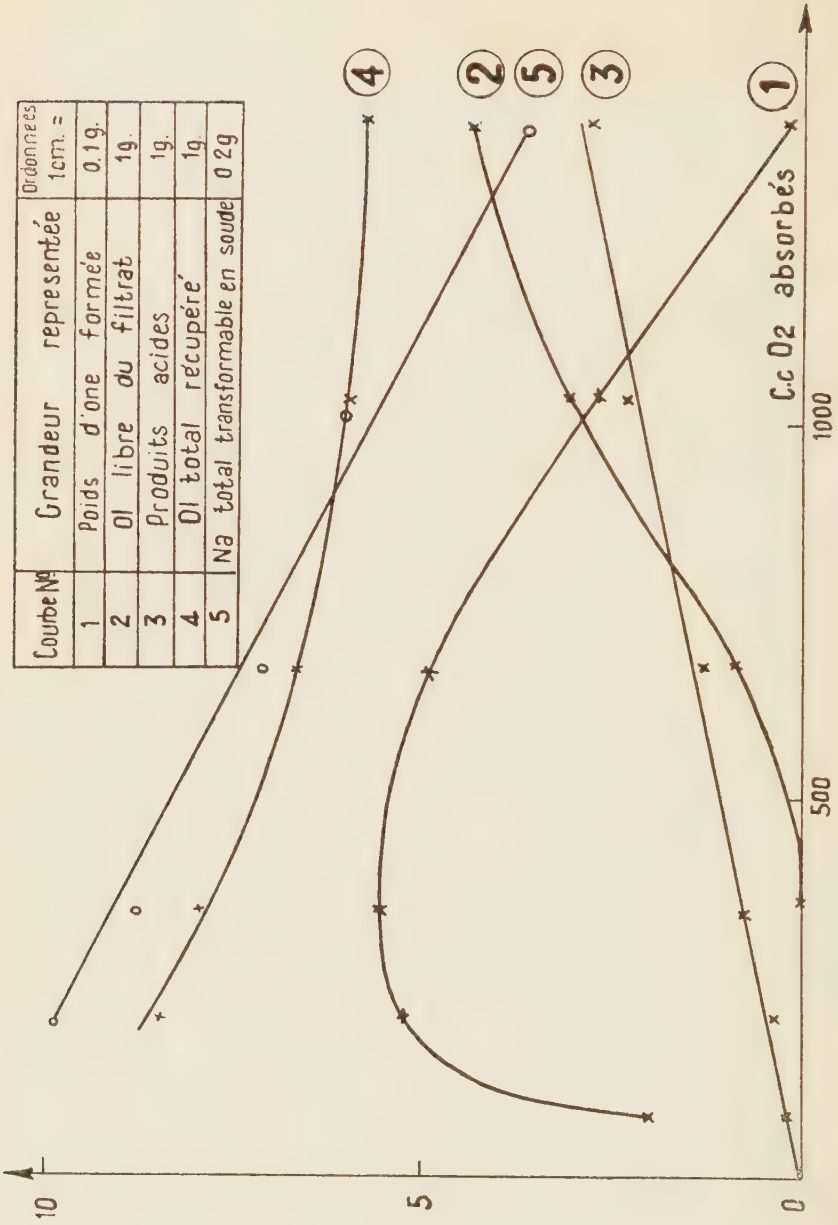


Planche I : Abs^{on} de quantités d'oxygène variables avec reprise immédiate par l'eau (méthyl-4)

Courbe N°	Grandeur représentée	Ordonnées 1 cm =
1	Total OI recupéré	1g.
2	Produits acides	1g.
3	Na/OI (Filtrat) at./moles	0,1
4	Pouv. oxy. total	10 c.c. O ₂
5	Trans. % moyen	10 %
6	OI libre (du filtrat)	1g.

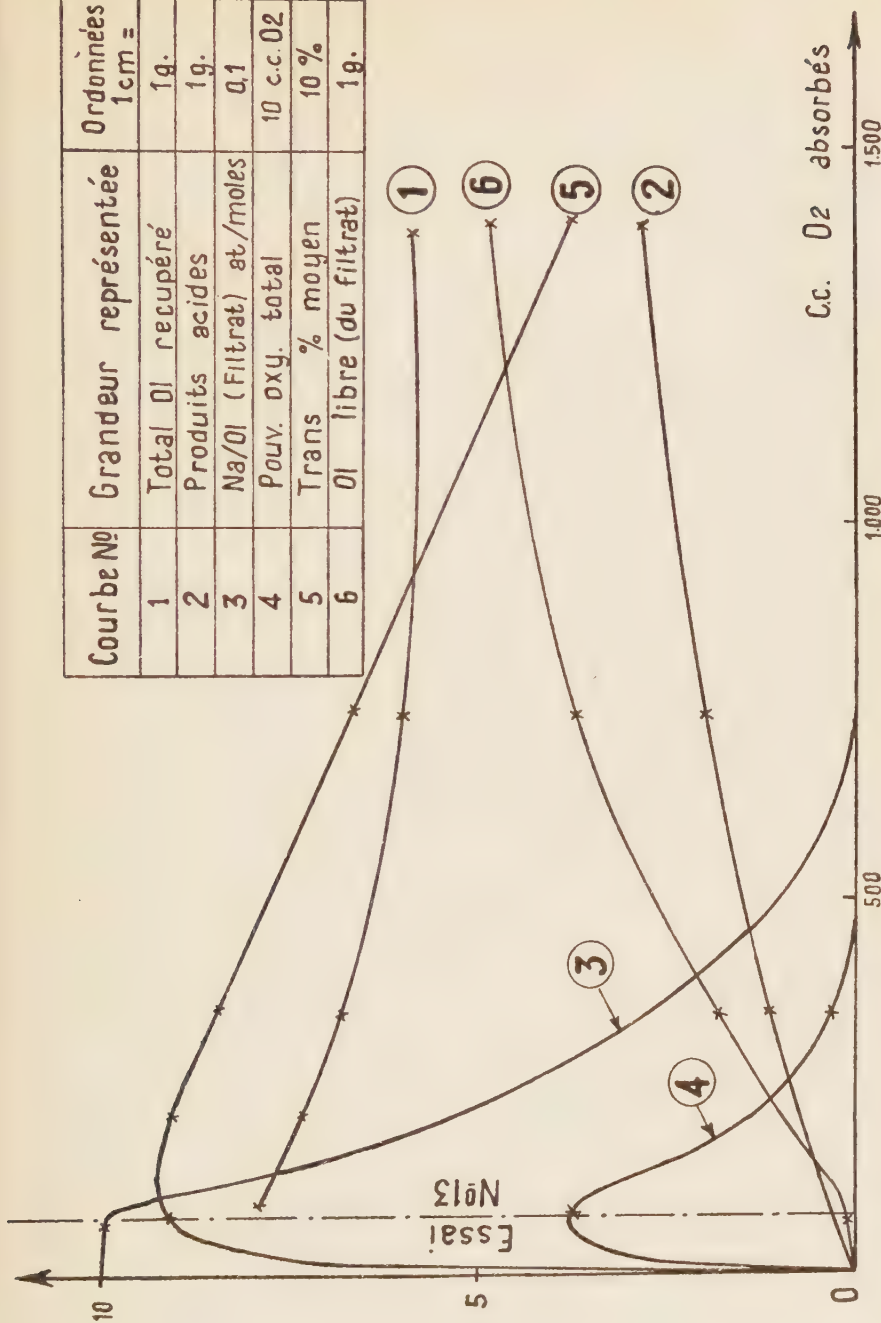
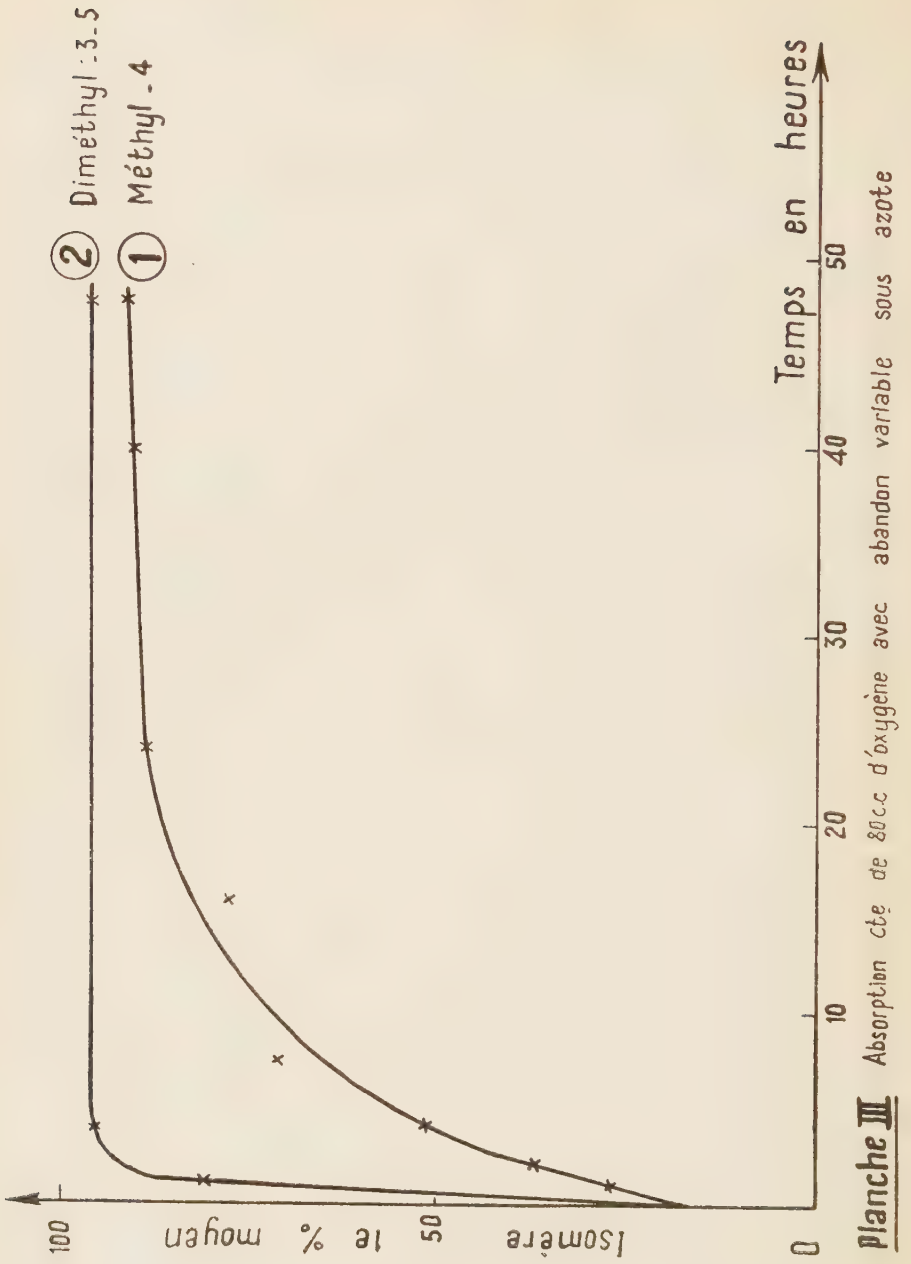


Planche II : Absorption de quantités d'oxygène variables avec abandon de 48 h. sous azote (méthyl-4)



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) HASSEL et VIERVOLL. — *Acta Chem. Scand.*, 1947, **1**, p. 1949.
 - (2) HASSEL. — *Quart. Rev.*, 1957, **7**, p. 221.
 - (3) CORNUBERT (R.), ANZIANI (P.), AUBRY (A.), HARTMANN (P.) et LEMOINE (Michel). — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, p. 631.
 - (4) CORNUBERT (R.) et LAFONT (P.). — *C.R.*, 1954, **239**, p. 333.
CORNUBERT (R.), BOURGUIGNON et LAFONT (P.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 335.
 - (5) CORNUBERT (R.), CAPON (D.) et Mlle CLAUDON. — *C. R.*, 1955, **241**, p. 718.
 - (6) CORNUBERT (R.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 996.
 - (7) LAINÉ (F.). — *Thèse*, Nancy, 1958.
 - (8) CAPON (D.). — *Thèse*, Nancy, 1956.
 - (9) WINSTEIN et HOLNESS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, p. 5562.
 - (10) ELLIEL et LUKACH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, p. 5986.
 - (11) AKERLÖF. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, p. 4125.
 - (12) CORNUBERT (R.) et HARTMANN (P.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 867.
 - (13) CORNUBERT (R.), ANZIANI (P.) et Mlle CLAUDON. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 250.
 - (14) KONDRACHOFF (W.). — *Thèse*, Nancy, 1958.
 - (15) CALLIER (A.). — *Thèse*, Nancy, 1926.
 - (16) PALIOT (J.). — *Thèse*, Nancy, 1928.
 - (17) WHITMORE et PEDLOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, p. 758.
 - (18) CHIURDOGLU et MAQUESTIAU. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1954, **63**, p. 357.
 - (19) KARASCH et TAWNEY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, p. 2308.
 - (20) Mme PERRIN-DROUIN. — *Thèse*, Nancy, 1958, p. 59.
 - (21) Mlle CLAUDON. — *Thèse*, Nancy, 1949, p. 19.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ :
CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DES ÉLECTROLYTES
EN SOLUTIONS NON AQUEUSES

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 27 juin 1959.

Le Recteur de l'Académie

Président du Conseil de l'Université,

G. MAYER.

Vu et approuvé :

Nancy, le 26 juin 1959.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

E. URION.

IMPRIMERIE GRANDVILLE
10, rue de Malzéville, NANCY

Dépôt légal : 3^e trim. 1959

